

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-8087

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月12日

B 41 M 5/18

F-7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録シート

⑯ 特 願 昭62-163786

⑰ 出 願 昭62(1987)6月30日

⑱ 発 明 者 高 橋 義 之 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品
研究所内
⑲ 発 明 者 村 田 達 也 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品
研究所内
⑲ 発 明 者 加 藤 勝 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品
研究所内
⑳ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
㉑ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録シート

2. 特許請求の範囲

支持体上に、有機または無機顔料を主成分とする下塗り層、及びさらにその上にロイコ染料とフェノール類又は有機酸等の呈色剤を主成分とする発色層を設けてなる感熱記録シートにおいて、

(1) 発色層が重量分率でロイコ染料、呈色剤及び必要に応じて含む増感剤の合計量に等しいかこれを越えない量であって発色層全体(重量)の20%を下回らない量の顔料を含み、

(2) かつ発色層の塗布量が、乾燥状態で $3.5g/m^2$ 以上 $5.5g/m^2$ 未満であり、かつ

(3) 下塗り層中の顔料がJIS-K5101に基づく吸油量が $100ml/100g$ 以上のものから成り、その塗工量が顔料量において $5g/m^2$ であることを特徴とする感熱記録シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ロイコ染料と呈色剤との間の発色反応を利用する感熱記録材料に関するものであり、特に記録面汚れない高感度の感熱記録シートに関する。

(従来の技術)

通常無色または淡色のロイコ染料と、フェノール類又は有機酸との加熱発色反応を利用する感熱記録シートは

特公昭43-4160号

特公昭45-14039号

特開昭48-27736号

等に発表され、広く実用化されている。このような感熱シートを実用に供する場合、記録形成のための熱伝達方式は各種あり、それぞれの目的に適する方式が行われている。その1つとして、ドット状の電気抵抗発熱体の集合体であるサーマルヘッドに記録信号に応じた電流パルスを通じる事によって生じるジュール熱を、ヘッドに密着した感熱シートに伝達させ、発色記録像を得る方法がある。

このような方式を実用に供する場合幾つかの間

題がある。1つは熱時に熔融状態にある発色物質(おもにロイコ染料、フェノール類などの呈色剤、そして熱可融性有機化合物いわゆる増感剤などからなる)がサーマルヘッドに転移付着することである。

この現象は「カス付着」と呼ばれ、連続的な記録中に次第に堆積し、その結果、サーマルヘッドと感熱シートの密着性を阻害し、熱伝導性が低下し、記録画質、記録温度の低下をもたらすことになる。

もう1つの問題は熱印加時に、サーマルヘッドと感熱シートの表面が粘着又は、べとつきの現象を起こすことである。この現象は「スティッキング」と呼ばれ、これが起きると感熱シートのスムーズな送りが妨げられ、そのため記録が飛んだり、画像の乱れを生じるのみならず、極端な場合、シートがサーマルヘッドに張り付き連続記録が不可能になることがある。記録がスムーズに、連続的に行われるためには、前述のカス、スティッキングがないという事が、期待されている感熱記録シートの満たすべき最低の条件である。

ートにおいても、上記の点状の記録汚れはみられる。特に高感度の感熱記録材料では、汚れが悪化する傾向がある。

本発明の目的は、カス付着、スティッキングがなく高感度でありながら、記録面汚れのない感熱記録シートを提供する事にある。

(問題点を解決するための手段及びその作用機作)

本発明者らは、前記問題点を解決し、前記目的を達成するため、種々研究を重ねた結果、3つの条件を満たす事により、カス付着、スティッキングがなく高感度でありながら、しかも記録面汚れの無い感熱シートを発明する事に成功した。その3つの条件は以下のとおりである。

(1) 発色層中に従来必須成分とされていたロイコ染料、呈色剤及び、必要に応じて含有する増感剤に加え、顔料をこれら成分の発色層中の相対的含有量(重量分率)が、下記不等式、すなわち、 $\text{ロイコ染料} + \text{呈色剤} + \text{増感剤} \geq \text{無機顔料} \geq 20\%$ の不等式を満たすように含むこと。

(2) 発色層の塗布量が乾燥状態で $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 以

このカス、スティックを抑制するために、従来多くの技術が提案されてきた。それらの中で、特に有効な方法として、主にロイコ染料、顔色剤からなる感熱層とそれを塗布する支持体の間に吸油性顔料を主成分とする下塗り層を設ける方法(特開昭54-164217、特開昭61-118287)が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、最近の感熱シートの高感度化は、これらカス、スティックの問題に加えて、新たな問題を提起した。印字による記録面白紙部の汚れである。すなわち、印字部に続く非印字部、即ち白紙部に、微小な点状の汚れを生じる現象であり、この点状の汚れは、印字部が、ベタ印字のように長く続いたあとの白紙部において特に顕著に表われる。このために、本来シャープであるべき記録がにじんだように見えたり、甚だしい時は、汚れを構成する一つ一つの点が目で見え、記録の品位が著しく落ち、好ましくない。

カス、スティックの問題の無いような感熱記録シ

上 $5.5\text{g}/\text{m}^2$ 未満であること。

(3) 下塗り層中の主成分がJIS-K5101に基づく吸油性が $100\text{ml}/100\text{g}$ 以上の顔料でその塗工量が顔料として $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上であること。

これらの3つの条件を満たした感熱シートが何故高感度で且つ記録面汚れが発生しないかについてはまだ確定的に説明することはできない。本発明者らは一応次のように説明することができると考えているが、この説明により本発明を限定することを意図するものではない。すなわち、記録面汚れは、カス、スティックの発生と原因の共通する部分があり、熔融した発色成分がサーマルヘッドにこすりとられ、それが印字部に続く白紙上に転移したものが汚れになると考えられる。このため、カス、スティックの発生しやすい感熱シートでは汚れが発生しやすい。しかし、カス、スティックの見られない感熱シートでも汚れが生ずることが観察されるので、汚れの解消がカス、スティックの抑制よりも難しい問題を含んでいることを示している。

特開昭64-8087(3)

条件(2)、(3)は、溶融した発色成分を、吸油性の下塗り層に吸収させるための条件であり、記録面汚れを抑制する必要条件である。感熱発色層の塗工量の上限(5.5g/m²)は、溶融した成分の下塗り層への移動を効率的に起こさせるためのものであり、下限(3.5g/m²)は、製造される感熱シートの高感度性を保証する条件である。下限に満たない塗工量では、高感度感熱シートを製造するに十分な発色成分量をシート上に保持できない。

下塗り層中の顔料はJIS-K5101に基づく吸油量が100ml/100g以上であること、又、顔料として5g/m²以上塗工されていることが記録面汚れを抑制する必要条件である。下塗り層中の顔料の吸油量が100ml/100gに満たない場合、あるいは顔料の吸油量が100ml/100g以上であっても、その塗工量が5g/m²に満たない場合は、下塗り層の発色溶融成分を吸収する能力が不足し、カス、スティックの発生を十分に抑制することができず、従って点状汚れも著しく発生する。

これら2つの条件を満足した感熱シートは、カ

ス、スティックの発生は実用上全く問題のないレベルにまで抑制される。しかし、これだけでは記録面汚れは解消されない。

発明者らはこれを解消するために種々の検討を行い、その結果、上記の2つの条件に加えて、条件(1)、即ち、感熱発色層中に発色層の一定割合(20重量パーセント以上)の顔料を含有せしめることにより、この記録面汚れをほぼ完全に解消できることを見出した。

このことは、記録面汚れの発生が、感熱シートのごく表面の性質にも強く依存すると考えることにより理解できる。感熱シートの表面に、熱の印加によって発生したカス、スティックに至らないような微小な溶融成分の白紙への転移は、シート表面に一定の割合以上存在する顔料によって、効果的に解消され则认为られる。

しかし、感熱層中に一定割合の顔料が存在していても、条件(2)、(3)が同時に満たされていないならば記録面汚れは改善されない。このことは条件(2)、(3)が同時に満たされていないような感熱

シートでは、熱エネルギーの印加によって生じる熱溶融反応は下塗り層に吸収されず、カス、スティックの原因となるとともに、記録面汚れをひき起こすとして説明できるのではないかと考えられる。このことを発色層中の顔料のみによって解決しようとするれば、感熱発色層の40~50重量%以上を顔料としなければならず、結果として、感熱発色層中の発色成分を減らさねばならず、高感度感熱記録シートを提供することは不可能となるのである。

本発明の発色層に使用するロイコ染料、フェノール類又は有機酸よりなる呈色剤、増感剤は如何なる材料のものであっても差支えない。

例えばロイコ染料としては従来公知のものはすべて使用可能であり、例えば以下のものがあげられる。

クリスタルバイオレットラクトン

3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トリイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-シクロヘキシノ-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、
3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、

フェノール類又は、有機酸からなる呈色剤として

は同じく従来公知のものでよく、以下のものがその例として上げられる。

ビスフェノールA

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジン

ジ(4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ブチル

ビスフェノールS

4-ヒドロキシ,4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン

1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

1,7-ジ(ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン

いわゆる増感剤としては、例えば融点50-150℃の熱可塑性有機化合物などが用いられるが、これも公知のものでよく、以下に代表的例を示す。

p-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル

p-ベンジルビフェニル

ベンジルナフチルエーテル

ジベンジルテレフタレート

p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル

のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

本発明の感熱記録シートにおいて、下塗り層はJIS-K5101に基づく吸油量が100ml/100g以上の有機又は無機の顔料と、それを支持体に結着する接着剤を主要成分とする。有機又は無機の顔料は単独であるいは二種以上混合して用いることができる。後者の場合、混合物の平均吸油量が100ml/100g以上である必要がある。ここで、平均吸油

炭酸ジフェニル

炭酸ジトリル

本発明において発色層中に添加する顔料は、吸油性等の制限はなく、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末などが、本発明の要件を満たす範囲内で用いられる。無機系顔料がとくに好ましい。更に発色層中には、必要に応じて種々のワックス類を含有する事ができる。パラフィン、アミド系ワックス、ビスイミド系ワックス、高級脂肪酸の金属塩など公知のもので差支えない。

これらの成分を支持体に固着するため接着剤を使用する。これら接着剤については、種々の分子量のポリビニルアルコール、デンブアン及びその誘導体、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等

量とは、各顔料のもつ吸油量に、その成分の重量分率をかけあわせたものを、下塗り層を構成する全顔料にわたって足した値である。本発明の下塗り層に有用な顔料を例示すると以下のようなものがある。

	吸油量 (ml/100g)
焼成クレー	110-120
微粒子状無水酸化アルミ	100-250
微粒子状無水シリカ	100-300
合成ケイ酸カルシウム	120-180
合成ケイ酸カルシウム 炭酸カルシウム複合物	120-140
合成ケイ酸アルミニウム	120-200
炭酸マグネシウム	100-140
高吸油性尿素、ホルマリン樹脂	100-200

下塗り層の接着に用いる接着剤は公知の水溶性高分子物質、水性エマルジョン等が用いられ、具体的には本発明の発色層に用いられる接着剤の例として、挙げたものから選んで用いることができる。

特開昭64-8087(5)

第 1 表

下塗り層	主に構成する顔料	吸油量または平均吸油量 (ML/100g)
A	合成ケイ酸カルシウム	140
B	合成ケイ酸カルシウム (70%) + 合成ケイ酸アルミニウム(30%)	160
C	高吸油性尿素ホルマリン樹脂	120
D	微粒子無水シリカ	200
E	クレー	50
F	炭酸カルシウム	35
G	プラスチックビグメント(50%) + 煅成クレー (50%)	65

接着剤の使用量にとくに制限がないが、下塗り層のもつ吸油性を阻害しない範囲内で、かつ、接着強度を満たす限り少量で用いるのが好ましい。具体的には、下塗り層の乾燥重量の5～30重量%の範囲で用いることが好ましい。

なお、支持体としては紙が一般的であるが、プラスチックフィルム、レジンコート紙、合成紙、合成パルプ紙、不織布シート、金属フィルム等を用いることが可能である。

(実施例及び比較例)

以下に実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明する。

下塗り層の調製

第1表に示す有機又は無機の顔料をサンドグラインダーを用いて、固形分濃度30-40%で分散した。分散剤は特に用いなかった。各分散液に、接着剤として、スチレン-ブタジエン共重合体の水分散ラテックスを加え、分散液の固形分の80% (重量)が吸油性顔料、20%が接着剤となるように塗工液を調製した。

ビスフェニールの1対1(重量比)混合物で、上記染料と同じように分散した。もう1つはパラヒドロキシ安息香酸ベンジルでこれは単独で上記と同様に分散した。

発色層に使用する無機顔料としては、炭酸カルシウムを用いカウレス分散機により分散した。

上記分散物の他、接着剤として10%濃度のポリビニルアルコール水溶液、市販のパラフィンワックス分散液(濃度30%)を用い、第2表に示すような5つの発色層用塗液を調製した。

発色層の調製

発色層に用いる染料としては、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)6-メチル-7-アニリノフルオランを用いた。これを、ポリビニルアルコールの水溶液を保護コロイドとしてサンドグラインダーを用い、平均粒径が1 μ になるまで分散した。顔色剤/増感剤としては2種類調製した。1つはビスフェノールA/パラベンジル

感光記録シートの調製

坪量50g/m²の上質紙にメイヤーバーで第1表に示した下塗り塗工液を乾燥後塗工量が第3表に示す塗工量になるように塗工し、十分に乾燥した。その上に、第2表に示す感光発色層を第3表に示す塗工量となるよう形成した。

本発明の実施例1～6は第3表に示す組み合わせにより得た。又、本発明の効果を明確にするために、比較例を用意したが、これは第3表の比較例1～10に示す組み合わせにより製造した。

第 2 表

発色層	H	I	J	K	L
3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10	13	13	8	8
ビスフェノールA	20	0	26	12	0
P-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	0	32	0	0	22
P-ベンジルビスフェニール	20	0	26	12	0
炭酸カルシウム	25	30	10	45	45
結着剤(ポリビニルアルコール)	20	20	20	20	20
パラフィンワックス	5	5	5	5	5

特開昭64-8087(6)

第 3 表

	下塗り組成	下塗り塗工量 (g/m ²)	発色層組成	発色層塗工量 (g/m ²)
実施例 1	B	7.0	H	5.0
2	A	7.0	H	5.0
3	C	7.0	H	5.0
4	D	7.0	H	5.0
5	B	7.0	I	4.0
比較例 1	G	7.0	H	5.0
2	E	7.0	H	5.0
3	F	7.0	H	5.0
4	B	4.0	H	5.0
5	B	8.0	J	4.0
6	B	7.0	H	6.0
7	B	8.0	H	7.0
8	B	7.0	H	3.0
9	B	7.0	K	5.0
10	D	6.5	L	5.0

以上の実施例及び比較例として製造した感熱記録シートについて、その発色感度、記録面汚れの状態を試験した。

発色感度は市販感熱ファクシミリを試験用に改造した試験機を用いて測定した。

1ライン記録時間、10msec/ライン、走査線密度8×8ドット/㎠条件でパルス幅を突調し、ドットあたりの印加エネルギーを0.27mj、0.39mjに変化させ、64ラインの印加を行った。

その際の発色濃度をマクベス濃度計RD-514で測定し、感熱記録シートの感度を代表する値とした。

記録面汚れの状態は、以下に示すように試験した。上記の試験機により0.53mjの印加エネルギーを加え640ラインの連続のベタ印字を行い、印字部に続く白紙部上に生成する汚れを拡大鏡で観察し、その結果を官能的に評価した。汚れの無い場合○、わずかに認める場合△、はっきり汚れを認めるものを×で評価した。

上記の試験の結果を第4表に示す。

第 4 表

	感 度		記録面汚れ
	0.27mj/dot	0.39mj/dot	
実施例 1	0.99	1.40	○
2	0.95	1.37	○
3	0.95	1.40	○
4	0.95	1.37	○
5	1.12	1.41	○
比較例 1	1.01	1.40	×
2	0.99	1.41	×
3	0.95	1.40	×
4	1.00	1.41	△
5	1.10	1.41	×
6	1.05	1.40	△
7	1.07	1.41	×
8	0.79	1.25	○
9	0.74	1.23	○
10	0.77	1.25	○

記録面汚れ ○汚れを認めない △わずかに認める
×汚れを認める

第4表により、

(1) 発明の要件を満たす実施例1-5は、いずれも高感度で記録面汚れの無い感熱記録シートを与える。

(2) 比較例1,2,3は下塗り層の吸油性が不十分である他は本発明の要件を満たしているが、いずれも記録面汚れ発生が見られ実用上好ましくない。

(3) 比較例4は、下塗り層の塗工量が不十分である他は、本発明の要件を満たしているが、記録面汚れ抑制が充分で無く、実用上好ましくない。

(4) 比較例5は、発色層中の無機顔料の相対的添加量が不十分である他は本発明の要件を満たしているが、記録面汚れの発生が見られ、実用上好ましくない。

(5) 比較例6,7は発色層の塗工量が、本発明の要件を超える過剰な場合であるが、感度は充分得られているが、記録面汚れの発生が見られ、実用上好ましくない。

(6) 比較例8は発色層の塗工量が、本発明の

特開昭64-8087(7)

手 続 補 正 書

昭和62年8月8日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第163786号

2. 発明の名称

感熱記録シート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 王子製紙株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル206号室(電話 270-6641)

氏 名 (2770) 弁理士 湯 淺 恭 三

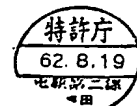
5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕と〔発明の詳細な説明〕の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

方 式
電 報



重量百分率を示す。」を挿入する。

以 上

要件に達しない場合であるが、記録面汚れは充分抑制されているが、感度が不十分であり、高感度シートとしての要件を満たしていない。

(7) 比較例9,10は発色層中の発色成分が共存する原料より少ない場合であるが、これも(4)同様に高感度シートとしての要件を満たしていない。

(発明の効果)

本発明により、カス付着、スティッキングがなく、高感度でしかも記録面の汚れの無い感熱記録シートを提供することができた。

特 許 出 願 人 王子製紙株式会社

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三 (外1名)

(別紙)

1. 特許請求の範囲を下記のように補正する。

「支持体上に、有機または無機顔料を主成分とする下塗り層、及びさらにその上にロイコ染料とフェノール類又は有機酸等の呈色剤を主成分とする発色層を設けてなる感熱記録シートにおいて、

(1) 発色層が重量分率でロイコ染料、呈色剤及び必要に応じて含む増感剤の合計量に等しいかこれを越えない量であつて発色層全体(重量)の20%を下回らない量の顔料を含み、

(2) かつ発色層の塗布量が、乾燥状態で3.5g/m²以上5.5g/m²未満であり、かつ

(3) 下塗り層中の顔料がJIS-K5101に基づく吸油量が100ml/100g以上のものから成り、その塗工量が顔料量において5g/m²以上であることを特徴とする感熱記録シート。」

2. 明細書第11ページ第5行「酢酸n-」を「酢酸-n-」と補正する。

3. 同第17ページ第10行の「調製した。」の次に「第2表中の数字は発色層を形成する各成分の

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)